

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106770

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51) Int.Cl.⁶
 C 10 L 3/10
 B 01 J 23/63
 23/58
 23/60
 23/75

識別記号

F 1
 C 10 L 3/00 D
 B 01 J 23/58 M
 23/60 M
 23/80 M
 23/86 M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平9-274114

(22)出願日 平成9年(1997)10月7日

(71)出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 鹿田 勉

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内

(72)発明者 大野 陽太郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内

(72)発明者 小川 高志

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内

(74)代理人 弁理士 田中 政浩

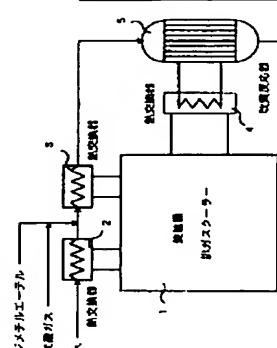
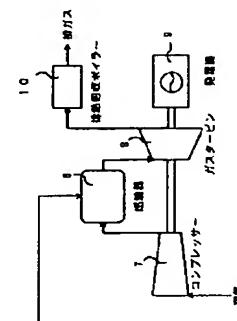
最終頁に統く

(54)【発明の名称】ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法および装置

(57)【要約】

【課題】 热量の大きく、毒性や環境汚染の問題の少ない燃料を用いて効率よく発電を行なう。

【解決手段】 上記課題は、ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用することを特徴とする、ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法によって解決される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用することを特徴とする、ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法

【請求項2】ジメチルエーテルの改質を200から500℃の中低温廃熱を利用して行うことを特徴とする請求項1に記載の発電方法

【請求項3】ジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、該合成ガスまたは水素ガスを燃焼させる燃焼器と、該燃焼器で発生する燃焼排ガスによって回転するガスタービンを有する発電機よりなる発電装置

【発明の詳細な説明】

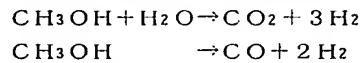
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用して、発電する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ジメチルエーテルを使用して発電する方法が、いくつか知られている。

【0003】例えば、特開平2-9833号公報および特開平3-52835号公報には、合成ガスからジメチルエーテルとメタノールを併産して貯蔵し、これを総合



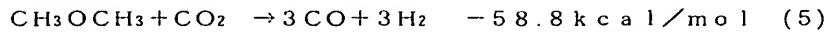
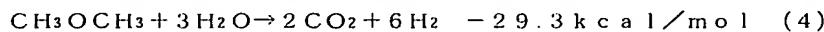
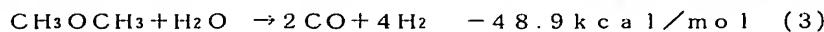
【0008】また、メタノールは毒性を有するため、その取り扱い注意を要するなどの問題があった。

【0009】本発明は、上記従来の問題点を解決し、効率の高い発電方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者らが先に開発した、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得る方法に着目し、このガスを原動機用燃料として使用して、発電する方法を案出するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用することを特



【0013】例えば、15,580 k cal/Nm³の総発熱量を有する1Nm³のジメチルエーテルを、(3)式にしたがって水蒸気改質すると、2Nm³の一酸化炭素と4Nm³の水素から成る6Nm³の合成ガスが得ら

ガス化複合サイクル発電プラントで、天然ガス発電のピーク時に使用する発電方法が開示されている。

【0004】一方、メタノール改質ガスを使用する発電方法が公知である。この方法は、発電用の燃料として使用する合成ガスまたは水素ガスを、メタノールの改質または分解により得る方法である。

【0005】メタノール改質発電法において、吸熱反応である改質または分解反応に、発電用タービンの排気や燃焼排ガスを利用して、增熱する方法も提案されている。例えば、特開昭62-132701号公報には、メタノールと水から合成ガスを製造するメタノール分解装置において、反応の進行および原料ガスの蒸発加熱に必要な熟供給用熱媒加熱炉の燃焼排ガスの熱量を、原料の加熱に利用する、熱回収方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平2-9833号公報および特開平3-52835号公報に開示された発電方法においては、具体的な発電方法に関する記載が一切ない。

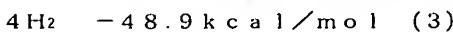
【0007】また、メタノール改質発電法では、原料メタノールの改質または分解に、発電用タービンの排気や燃焼排ガス廃熱を使用して増熱することによって、発電の効率が向上することになるが、メタノールの水蒸気改質反応およびメタノールの分解反応で回収できる熱量は、それぞれ(1)および(2)式に示すように、必ずしも大きいとはいえない。

$$-11.8 \text{ k cal/mol} \quad (1)$$

$$-21.7 \text{ k cal/mol} \quad (2)$$

従つて、ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法、ジメチルエーテルの改質を200から500℃の中低温廃熱を利用して行うことを特徴とする上記の発電方法、およびジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、該合成ガスまたは水素ガスを燃焼させる燃焼器と、該燃焼器で発生する燃焼排ガスによって回転するガスタービンを有する発電機よりなる発電装置を提供するものである。

【0012】本発明に係わるジメチルエーテルの改質反応は、次の(3)～(5)式に示したように吸熱反応の熱量が大きく、したがって既存技術であるメタノールの改質反応に比較して、1.5～2.5倍の廃熱回収が可能であり、その分、改質ガスの燃焼時の熱量も増加する。



れ、この合成ガス総発熱量は18,240 k calとなり、増熱量は2,660 k calで、また増熱率(増熱量をジメチルエーテルの総発熱量で除して、100倍した値)は17.4%と計算される。これに対し、メタノール

ルの改質反応では、 $8,150 \text{ k cal/Nm}^3$ の総発熱量を有する 1 Nm^3 のメタノール蒸気を、例えば(2)式にしたがって分解すると、 1 Nm^3 の一酸化炭素と 2 Nm^3 の水素から成る 3 Nm^3 の合成ガスが得られ、この合成ガス総発熱量は $9,120 \text{ k cal}$ となり、増熱量は 970 k cal で、また増熱率(増熱量をメタノール蒸気の総発熱量で除して、100倍した値)は11.9%と計算される。

【0014】また、ジメチルエーテルは、スプレー用の噴出剤としてすでに利用されており、メタノールに比べて毒性が極めて小さいことが確認されている。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、ジメチルエーテルの改質と得られた改質ガスによる発電から構成される。

【0016】ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒は本発明者らが開発した銅系触媒、鉄系触媒、コバルト系触媒およびパラジウム系触媒がある。

【0017】銅系触媒は、銅の金属および／または化合物を含有するものである。銅の化合物としては銅の酸化物が好ましく、銅の酸化物は酸化第一銅(Cu_2O)、酸化第二銅(CuO)またはその混合物である。

【0018】鉄系触媒は、鉄の金属および／または化合物を含有するものである。鉄の化合物としては鉄の酸化物が好ましく、鉄の酸化物は酸化第一鉄(FeO)、酸化第二鉄(Fe_2O_3)またはその混合物である。

【0019】コバルト系触媒は、コバルトの金属および／または化合物を含有するものである。コバルトの化合物としてはコバルトの酸化物が好ましく、コバルトの酸化物は酸化第一コバルト(CoO)、酸化第二コバルト(Co_2O_3)またはその混合物である。

【0020】この銅系触媒、鉄系触媒、コバルト系触媒は、触媒担体に担持させて使用することができる。好ましい触媒担体としては、アルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ランタン、酸化セリウムなどの酸化物であるが、なかでもアルミナが合成ガスや水素ガスの収率が高いので好ましい。銅系触媒中の銅の含有率は約1～50重量%、好ましくは3～30重量%である。鉄系触媒中の鉄の含有率は約10～100重量%、好ましくは30～100重量%である。また、コバルト系触媒中のコバルトの含有率は約1～30重量%、好ましくは3～15重量%である。含有率が上記の範囲外であると、合成ガスや水素の収率が低下する。

【0021】また、本発明の触媒には、鉄の金属および／または化合物のほかに他の金属あるいは化合物を併せて用いることができる。他の金属および化合物の例としては、銅系触媒および鉄系触媒の場合には、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン、スズ、セリウム、ランタンおよびこれらの化合物を、そして、コバルト系触媒の場合

には、ニッケル、鉄およびこれらの化合物を挙げることができる。これらのなかで、鉄系触媒の場合には、特に亜鉛、ニッケル、クロムおよびマンガンの酸化物が好ましい。好ましい触媒の例を挙げると、銅系触媒では酸化銅-酸化ニッケル-酸化亜鉛-アルミナ触媒、鉄系触媒では酸化鉄-酸化クロム-アルミナ触媒、コバルト系触媒ではコバルト-アルミナ触媒がある。また、これらの金属および化合物を単独で用いるほか2種以上を混合して用いることもできる。これらの第3成分の含有率は、銅系触媒の場合には、70重量%以下、特に50重量%以下であり、含有させる場合は、通常1～30重量%程度である。鉄系触媒の場合には、50重量%以下、特に30重量%以下であり、含有させる場合は、通常1～20重量%程度である。また、コバルト系触媒の場合には、20重量%以下、特に10重量%以下であり、含有させる場合は、通常1～5重量%程度である。

【0022】これらの触媒の製造には、この種の触媒の一般的な調製方法を適用できる。例えば触媒の製造用原料は、銅、鉄あるいはコバルト化合物として、それぞれの硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩および酢酸塩、シュウ酸塩など有機酸塩が使用される。また、触媒担体への銅、鉄、コバルトの担持操作には、通常の沈殿法、混練法、含浸法およびイオン交換法などの技術が利用できる。このように調製された触媒組成物は、必要があれば常法により焼成する。焼成は、窓素中または空気中において、350～800℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。

【0023】パラジウム系触媒は、塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させたものである。塩基性を有する金属酸化物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等のアルカリ金属の酸化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属の酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等の希土類元素の酸化物、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および前記の金属酸化物の2種以上の混合物である。好ましいものはパラジウム-酸化亜鉛触媒、パラジウム-酸化ナトリウム-アルミナ触媒などである。また前記の塩基性を有する金属酸化物を、塩基性を有しない他の金属酸化物、例えばシリカゲルなど、あるいは塩基性を有しない他の化合物、例えば炭化珪素、活性炭などと組み合わせて用いることができる。パラジウムの担持率は、塩基性を有する金属酸化物に対して約0.1～30重量%、好ましくは0.2～20重量%である。パラジウムの担持率が約0.1重量%未満および30重量%以上であると、合成ガスの収率が低下する。

【0024】パラジウム系触媒の製造方法は、塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させた後、塩基性の水溶液で処理することを特徴とする。この触媒の製造方法としては、パラジウムの金属塩を含む水溶液、例えば塩化パラジウムを含む水溶液に塩基性を有する金属酸

化物を投入して、蒸発乾固、乾燥の後、焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、350～600℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。ついでこのものを塩基性の水溶液で処理する。塩基性の水溶液としては、アルカリ金属の水酸化物および炭酸塩ならびにアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液があげられる。これらの塩基性化合物の濃度は0.5～2.0程度、通常1～10程度が適当である。処理は触媒に塩基性水溶液を接触させ、次いで塩基性水溶液を除去することによって行う。この処理は常温～80℃の温度において、1～5時間行うのが好ましい。また、塩基性の水溶液で処理した後、例えば上記の塩基性化合物を少量（例えば0.1～1.0程度）担持することもできる。

【0025】触媒は調製の最終段階において活性化処理を行うが、これは、水素雰囲気下、350～600℃の温度で、1～10時間処理するのが好ましい。

【0026】このようにして調製された触媒にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素の混合ガスを流通させることにより、合成ガスおよび／または水素ガスが高収率で得られる。

【0027】本発明においては、原料のジメチルエーテルとともに水蒸気および／または二酸化炭素を供給する。供給する水蒸気は原料のジメチルエーテルに対し量論量以上あればよく、1～2.0モル倍、好ましくは1～1.0モル倍である。水蒸気の供給が1モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また2.0モル倍より多いと経済的でない。供給する二酸化炭素は原料のジメチルエーテルに対して0.8～2.0モル倍、好ましくは0.9～1.5モル倍である。二酸化炭素の供給が0.8モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また2.0モル倍より多いと、合成ガスに多量の二酸化炭素が残存して、二酸化炭素を合成ガスから除去することが必要となり、好ましくない。また水蒸気と二酸化炭素をともに供給する場合には、水蒸気と二酸化炭素の合計がジメチルエーテルに対して1～10モル倍、好ましくは1～5モル倍である。水蒸気と二酸化炭素の合計が1モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また10モル倍より多いと経済的でなく、また合成ガスから二酸化炭素の除去が必要となり好ましくない。この原料ガスには、ジメチルエーテルと水蒸気、二酸化炭素以外の成分も含むことができる。その他の成分として反応に不活性なガス、例えば窒素、不活性ガス、CO、H₂、メタン等を含むことができる。これらの含有量は30容量%以下が適当であり、これより多くなると反応速度の低下が問題になる。一方、空気（酸素）はジメチルエーテルが燃焼してしまうのでなるべく排除したほうがよく、許容含有量は空気として5%以下である。

【0028】反応温度は、200～500℃、好ましくは250～450℃である。反応温度が200℃より低

いと高いジメチルエーテル転化率が得られず、また500℃より高いと副生するメタノールや一酸化炭素あるいはメタンを主体とする炭化水素の生成が顕著となり、生成物中の合成ガスや水素ガスの割合が低下して好ましくない。

【0029】本発明の方法においては、ジメチルエーテルの改質反応に必要な反応熱を、製鉄所や発電所などで発生する200～500℃の中低温廃熱で与えることが好ましい。例えば製鉄所の焼結工場で発生するクーラー排ガス顕熱を使用し、あるいは発電所のガスタービンの排気を利用することにより、得られる改質ガスに改質反応の熱量に相当する発熱量の増加が見込める。しかもジメチルエーテルの改質反応は、上記の触媒の存在下で行うことにより、200～500℃の温度で進行し、中低温の廃熱あるいは排気の回収に適している。

【0030】反応圧力は常圧～10kg/cm²が好ましい。反応圧力が10kg/cm²より高いとジメチルエーテル転化率が低下する。

【0031】空間速度（触媒1m³あたりの標準状態における混合ガスの供給速度m³/h）は、1000～5000m³/m³・hが好ましい。空間速度が5000m³/m³・hより大きいとジメチルエーテル転化率が低くなり、また1000m³/m³・hより小さいと反応器が極端に大きくなつて経済的でない。

【0032】なお、本発明の方法においては、固定床、流動床のいずれの装置を用いてもよい。

【0033】ジメチルエーテルの改質ガスは、水素または水素と一酸化炭素を主体とした気体燃料であり、ガスタービン等の発電用原動機の燃料として使用する。燃焼方法は通常の燃焼方法のほか、触媒燃焼や希薄ガス燃焼など、低温燃焼も可能であり、この場合、窒素酸化物の発生抑制が期待できる。

【0034】燃焼条件はLNGやLPGを用い従来の方法と同様でよい。

【0035】

【実施例】

触媒例1～4

硝酸銅（Cu(NO₃)₂・3H₂O）9.1g、硝酸亜鉛（Zn(NO₃)₂・6H₂O）7.3gおよび硝酸アルミニウム（Al(NO₃)₃・9H₂O）36.8gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液と、炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）約25.0gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液と、約80℃に保溫したイオン交換水約5lの入ったステンレス製容器中に、pHが8.0±0.5に保持されるように調節しながら、約2時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約1時間保持して熟成を行つた。なお、この間にpHが8.0±0.5から外れるようであれば、約1mol/lの硝酸水溶液または約1mol/lの炭酸ナトリウム水溶液を滴下して、pHを8.0±0.5にあわせた。次に生成した沈澱を濾過した後、

洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを120°Cで24時間乾燥した後、さらに空気中350°Cで5時間焼成した。さらにこのものを20~40メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0036】得られた触媒の組成はCuO : ZnO : Al₂O₃ = 30 : 20 : 50(重量比)であった。

【0037】触媒例5~8

触媒例1~4の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム(Cr(NO₃)₂・3H₂O)105gを用いる以外、触媒例1~4と同じ方法により触媒を調製した。

【0038】得られた触媒の組成はCuO : Cr₂O₃ :

$$\text{合成ガス収率}(\%) = \frac{1/6 \times (\text{CO生成速度} + \text{H}_2\text{生成速度})}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0043】

$$\text{炭化水素収率}(\%) = \frac{\Sigma [n/2 \times \text{炭化水素(炭素数} n \text{)生成速度}]}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て[mol/g-cat·h]

Al₂O₃ = 30 : 20 : 50(重量比)であった。

【0039】【反応方法】内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0040】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0041】【反応条件および実験結果】反応条件および実験結果を表1、2に示す。

【0042】

【数1】

【表1】

第1表

		触媒例1	触媒例2	触媒例3	触媒例4
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:20:50)			
条件	温度 (°C)	250	300	350	300
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	2
	空間速度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	3000
	ジメチルエーテル転化率 (%)	74.8	78.2	83.1	85.5
反応成績	合成ガス 収率(%)	74.1	76.0	79.8	85.1
	炭化水素	0.7	2.2	3.7	0.4
合成ガス中 H ₂ / CO (モル比)	0.98	0.92	0.86	0.72	

【0045】

【表2】

第2表

		触媒例5	触媒例6	触媒例7	触媒例8
触媒 (重量比)		CuO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (30:20:50)			
条件	温度 (°C)	250	300	350	300
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	2
	空間速度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	3000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	69.3	73.5	77.4	80.7
	収率(%)	69.0	72.1	75.6	80.6
	炭化水素	0.3	1.4	1.8	0.1
	合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)	0.99	0.95	0.91	0.89

【0046】触媒例9~11

硝酸銅 (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 91 g、硝酸ニッケル (Ni(NO₃)₂·6H₂O) 39 g、硝酸亜鉛 (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 37 g および硝酸アルミニウム (Al(NO₃)₃·9H₂O) 36.8 g をイオン交換水約21に溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約200 g をイオン交換水約21に溶解した水溶液とを、約60°Cに保温したイオン交換水約51の入ったステンレス製容器中に、pHが8.0±0.5に保持されるように調節しながら、約1時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約1時間保持して熟成を行った。なお、この間にpHが8.0±0.5から外れるようであれば、約1mol/lの硝酸水溶液または約1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHを8.0±0.5にあわせた。次に、生成した沈殿を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを120°Cで24時間乾燥した後、さらに空気中350°Cで5時間焼成した。さらにこのものを20~40メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0047】得られた触媒の組成は CuO : NiO : ZnO : Al₂O₃ = 30 : 10 : 10 : 50 (重量比) であった。

【0048】触媒例12

触媒例9~11の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸クロム (Cr(NO₃)₂·3H₂O) 53 g を用いる以外、触媒例9~11と同じ方法により触媒を調製した。

【0049】得られた触媒の組成は CuO : Cr₂O₃ :

$$\text{水素収率} (\%) = \frac{1/6 \times (\text{H}_2\text{生成速度} - 2 \times \text{CO生成速度}) + 1/4 \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0058】

ZnO : Al₂O₃ = 30 : 10 : 10 : 50 (重量比)

であった。

【0050】触媒例13

触媒例9~11の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸マンガン (Mn(NO₃)₂·6H₂O) 33 g を用いる以外、触媒例9~11と同じ方法により触媒を調製した。

【0051】得られた触媒の組成は CuO : MnO₂ : ZnO : Al₂O₃ = 30 : 10 : 10 : 50 (重量比) であった。

【0052】触媒例14

触媒例13の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム (Cr(NO₃)₂·3H₂O) 53 g を用いる以外、触媒例9~11と同じ方法により触媒を調製した。

【0053】得られた触媒の組成は CuO : Cr₂O₃ : MnO₂ : Al₂O₃ = 30 : 10 : 10 : 50 (重量比) であった。

【0054】【反応方法】内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0055】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0056】【反応条件および実験結果】反応条件および実験結果を表3、4に示す。

【0057】

【数3】

【数4】

11

12

$$\text{メタノール收率 (\%)} = \frac{1/2 \times \text{メタノール生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0059】

【数5】

$$\text{CO收率 (\%)} = \frac{1/4 \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て [mol/g-cat·h]

【0060】

【表3】

第3表

		触媒例 9	触媒例 10	触媒例 11
触媒(重量比)		CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)
条件	温度 (°C)	200	250	300
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10
	空間速度 (h ⁻¹)	15000	15000	15000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	83.3	98.1	100
	水素	79.2	92.0	88.5
	メタノール	2.5	3.8	6.2
	炭化水素	0.1	0.1	0.3
	CO	1.5	2.2	4.9

【0061】

第4表

		触媒例 12	触媒例 13	触媒例 14
触媒(重量比)		CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-MnO ₂ -ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-Cr ₂ O ₃ -MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)
条件	温度 (°C)	250	250	250
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	- 10	10	10
	空間速度 (h ⁻¹)	15000	15000	15000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	94.3	92.2	91.8
	水素	86.4	85.1	84.6
	メタノール	4.3	4.1	3.8
	炭化水素	0.1	0.1	0.1
	CO	3.5	2.9	3.3

【0062】触媒例 15~17

硝酸鉄 (Fe (NO₃)₃ · 9H₂O) 405 g、硝酸クロム (Cr (NO₃)₂ · 3H₂O) 79 g、および硝酸アルミニウム (Al (NO₃)₃ · 9H₂O) 37 gをイオン交換水約2 lに溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約180 gをイオン交換水約2 lに溶解した水溶液とを、約80°Cに保温したイオン交換水約5 lの入ったステンレス製容器中に、pHが8.0 ± 0.5に保持されるように調節しながら、約1時間かけて滴下した。滴下

終了後、そのまま約1時間保持して熟成を行った。なお、この間にpHが8.0 ± 0.5から外れるようであれば、約1 mol/lの硝酸水溶液または約1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHを8.0 ± 0.5にあわせた。次に、生成した沈殿を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを120°Cで24時間乾燥した後、さらに空気中350°Cで5時間焼成した。さらにこのものを20~40 meshに分級し

て目的の触媒を得た。

【0063】得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

【0064】触媒例18～20

触媒例15～17の方法において、硝酸クロムの代わりに硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 55 g を用いる以外、実施例1～3と同じ方法により触媒を調製した。

【0065】得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

【0066】【反応方法】内径20mmのステンレス製¹⁰ 第5表

		触媒例15	触媒例16	触媒例17
触媒(重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (80:15:5)		
条件	温度(℃)	300	350	400
	$\text{H}_2\text{O}/\text{ジメチルエーテル}$ (モル比)	10	10	10
反応成績	空間速度(h^{-1})	25000	25000	25000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	93.7	100	100
	水素	91.9	95.8	93.6
	メタノール	0.1	0.1	0.2
	炭化水素	0.2	0.9	1.9
	CO	1.5	3.2	4.3

【0070】

【表6】第6表

		触媒例18	触媒例19	触媒例20
触媒(重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (80:15:5)		
条件	温度(℃)	300	350	400
	$\text{H}_2\text{O}/\text{ジメチルエーテル}$ (モル比)	10	10	10
反応成績	空間速度(h^{-1})	25000	25000	25000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	89.1	100	100
	水素	87.6	94.0	92.1
	メタノール	0.1	0.1	0.1
	炭化水素	0.1	1.3	1.1
	CO	1.3	4.6	6.7

【0071】触媒例21～28

酢酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 49.4 g をイオン交換水約300mlに溶解させ、さらにこの水溶液にγ-アルミナ(日揮化学製、N612) 90 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空気中で120

℃で24時間乾燥し、さらに空気中、500℃で3時間焼成した。ついで水素気流中、500℃で3時間処理を行って触媒を得た。

【0072】得られた触媒の組成は、 $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 90$ (重量比) であった。

【0073】[反応方法] 内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および/または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0074】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマグラフにより分析した。

【0075】[反応条件および実験結果] 反応条件および実験結果を表7、8に示す。

第7表

		触媒例21	触媒例22	触媒例23	触媒例24
反応条件	温度(°C)	250	300	350	400
	H ₂ O/ジメチルエーテル(モル比)	4	4	4	4
	CO ₂ /ジメチルエーテル(モル比)	0	0	0	0
空間速度(h ⁻¹)		8000	8000	8000	8000
反応成績	ジメチルエーテル転化率(%)	93.8	100	100	100
	収率(%)	合成ガス	84.6	91.8	92.0
		メタノール	0.3	0.3	0.5
		炭化水素	0.4	1.1	3.1
	CO ₂	8.5	6.8	4.4	3.6
	合成ガス中H ₂ /CO(モル比)	2.63	2.45	2.36	2.22

【0078】

【表8】

第8表

		触媒例25	触媒例26	触媒例27	触媒例28
反応条件	温度(°C)	300	400	500	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル(モル比)	0	0	0	2
	CO ₂ /ジメチルエーテル(モル比)	1	1	1	0.5
空間速度(h ⁻¹)		5000	5000	5000	5000
反応成績	ジメチルエーテル転化率(%)	83.7	100	100	96.6
	収率(%)	合成ガス	80.1	88.4	84.1
		メタノール	0	0	0
		炭化水素	3.6	8.9	15.9
	CO ₂	—	—	—	3.3
	合成ガス中H ₂ /CO(モル比)	0.96	0.88	0.61	1.53

【0079】触媒例29、30

塩酸6mlおよび塩化パラジウム(PdCl₂)8.3gをイオン交換水約500mlに溶解させた水溶液に、酸化亜鉛(関東化学製、試薬特級)100gを投入して、蒸発乾固した。これを、空気中120°Cで24時間乾燥し、さらに空気中、500°Cで3時間焼成した。

ついで、このものを水酸化ナトリウム10gをイオン交

換水約1000mlに溶解した水溶液中に投入し、50°Cに加熱して、約1時間の処理を行った後、塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄し、120°Cで24時間乾燥した。さらに、このものを圧縮成型により、20~40メッシュに整粒した後、水蒸気流中、500°Cで3時間処理を行って触媒を得た。

【0080】得られた触媒の組成は、Pd:ZnO=1:4

5 : 100 (重量比) であった。

【0081】触媒例31、32

触媒例29、30の方法において、酸化亜鉛の代わりに酸化セリウム（関東化学製、試薬特級）を用いる以外、触媒例29、30と同じ方法により触媒を調製した。

【0082】得られた触媒の組成は、Pd : CeO₂ = 5 : 100 (重量比) であった。

【0083】触媒例33、34

塩酸6m1および塩化パラジウム (PdCl₂) 8.3 g をイオン交換水約500m1に溶解させた水溶液に、γ-アルミナ(日揮化学製、N612) 100 g を投入して、蒸発乾固した後、空気中120°Cで24時間乾燥し、さらに空気中、500°Cで3時間焼成した。ついでこのものを水酸化ナトリウム50 g をイオン交換水約1000m1に溶解した水溶液中に投入し、50°Cに加熱して、約1時間の処理を行った後、洗浄を行うことなく、分離したのみで乾燥した。さらにこのものを圧縮成型により、20～40メッシュに整粒した後、水素気流中、500°Cで3時間処理を行って触媒を得た。

【0084】得られた触媒の組成は、Pd : Na₂O : Al₂O₃ = 5 : 0.4 : 100 (重量比) であった。

【0085】触媒例35、36

塩酸6m1および塩化パラジウム (PdCl₂) 8.3 g をイオン交換水約500m1に溶解させた水溶液

に、シリカゲル（富士ディヴィソン化学、ID）100 g を投入して、蒸発乾固した。これを、空気中120°Cで24時間乾燥し、さらに空気中、500°Cで3時間焼成した。ついで、このものを水酸化カルシウム10 g をイオン交換水約1000m1に溶解した水溶液中に投入し、50°Cに加熱して、約1時間の処理を行った後、洗浄、乾燥を行った。さらにこのもの約80 g を、水酸化カルシウム6.6 g をイオン交換水約200m1に溶解した水溶液に投入し、蒸発乾固した後、乾燥した。このものを圧縮成型により、20～40メッシュに整粒した後、水素気流中、500°Cで3時間処理を行って触媒を得た。

【0086】得られた触媒の組成は、Pd : CaO : SiO₂ = 5 : 5 : 100 (重量比) であった。

【0087】【反応方法】内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0088】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0089】【反応条件および実験結果】反応条件および実験結果を表9、10に示す。

【0090】

【表9】

第9表

		触媒例29	触媒例30	触媒例31	触媒例32
触媒 (重量比)		Pd - ZnO (5 : 100)	Pd - CeO ₂ (5 : 100)		
反応条件	温度 (°C)	300	350	300	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	5	0	5	0
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	1	0	1
反応成績	空間速度 (h ⁻¹)	12000	7000	12000	7000
	ジメチルエーテル転化率 (%)	99.7	89.4	91.4	90.2
	収率 (%)	合成ガス	93.6	87.2	83.4
		メタノール	0.2	0	0.3
		炭化水素	2.8	2.2	3.3
	CO ₂	3.1	—	4.4	—
		合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)	2.46	0.95	2.20
	H ₂ /CO (モル比)	—	—	0.84	—

【0091】

【表10】

第 10 表

		触媒例33	触媒例34	触媒例35	触媒例36
触媒 (重量比)		Pd-Na ₂ O-Al ₂ O ₃ (5:0.4:100)	Pd-CaO-SiO ₂ (5:5:100)		
反応条件	温度 (°C)	300	350	300	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	5	0	5	0
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	1	0	1
	空間速度 (h ⁻¹)	12000	7000	12000	7000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	88.9	84.9	95.1	73.8
	収率 (%)	合成ガス	79.5	83.7	86.1
		メタノール	0.1	0	0.1
		炭化水素	4.1	1.2	5.1
	CO ₂	5.2	—	3.8	—
	合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)	2.38	0.88	2.51	0.89

以下、図面に基づいて本発明の実施例を説明する。図1は本発明のジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法の一例を示す系統図である。

【0092】焼結機クーラー1では、焼結鉱が空気冷却され、この際に発生した200~500°Cの排ガスが、水加熱用の熱交換器2、原料ガス加熱用の熱交換器3および熱媒体加熱用の熱交換器4に送られる。焼結機クーラーの排ガス顕熱で加熱された熱媒体は、ジメチルエーテル改質反応器5に送られる。同装置では、予め焼結機排ガスで予熱されたジメチルエーテル、スチームおよび炭酸ガスから成る混合ガスが、改質器内部に配置された複数の反応管に導入される。反応管の内部には、ジメチルエーテル改質用触媒が充填されており、この触媒にジメチルエーテル、スチームおよび炭酸ガスから成る混合ガスが接触することにより、一酸化炭素と水素の混合ガスが生成する。改質反応器の内部温度は、充填される触媒の種類により異なるが、概ね200~500°Cの温度範囲である。生成した改質ガス中には、未反応のジメチ

ルエーテルが少量含まれるが、ジメチルエーテル自身は大きな発熱量を有する燃料ガスであり、したがってジメチルエーテルを含んだ改質ガスは、ガスタービン用燃焼器の燃料として、何ら支障はない。得られた改質ガスは燃焼器6へ送られ、コンプレッサー7から供給される燃焼用空気により燃焼する。燃焼器で発生する排ガスはガスタービン8に送られ、発電機9を回転させて発電する。ガスタービンから排出されるガスは、ガスタービン排熱回収ボイラー10へ送られる。ガスタービン排熱回収ボイラーで得られたスチームは、製鉄所でプロセススチームとして利用される（図示していない）。

【0093】発電例1~4および比較発電例所定の触媒例により得たジメチルエーテル改質ガスを用いて、単純開放型ガスタービンによる発電試験を実施した。

【0094】

【表11】

第 11 表

		発電例1	発電例2	発電例3	発電例4	比較発電例
条件	改質ガス	触媒例2	触媒例5	触媒例10	触媒例27	比較反応例
改質ガス温度 (°C)	337	334	329	342	320	
排ガス温度 (°C)	570	561	547	584	530	
結果	発電効率 (%)	44.6	44.3	43.6	45.8	41.5

【0095】

【表12】

第 12 表

		比 較 反 応 例
触 媒 (重量比)		CuO - ZnO - Al ₂ O ₃ (30 : 20 : 50)
条件	温 度 (°C)	360
	H ₂ O / メ タ ノ ール (モル比)	2
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	15000
反 応 成 績	メタノール転化率 (%)	84.2
	水 素	73.9
	CO ₂	21.5
	CO	4.6

【0096】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、ジメチルエーテルを廃熱を利用して改質し、得られた改質ガスを原動機用燃料として発電するように構成したので、従来廃棄されていた200～500°Cの中低温廃熱が有効に利用でき、しかも得られた改質ガスの増熱割合が大きいため、発電の効率が向上するなど顕著な効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

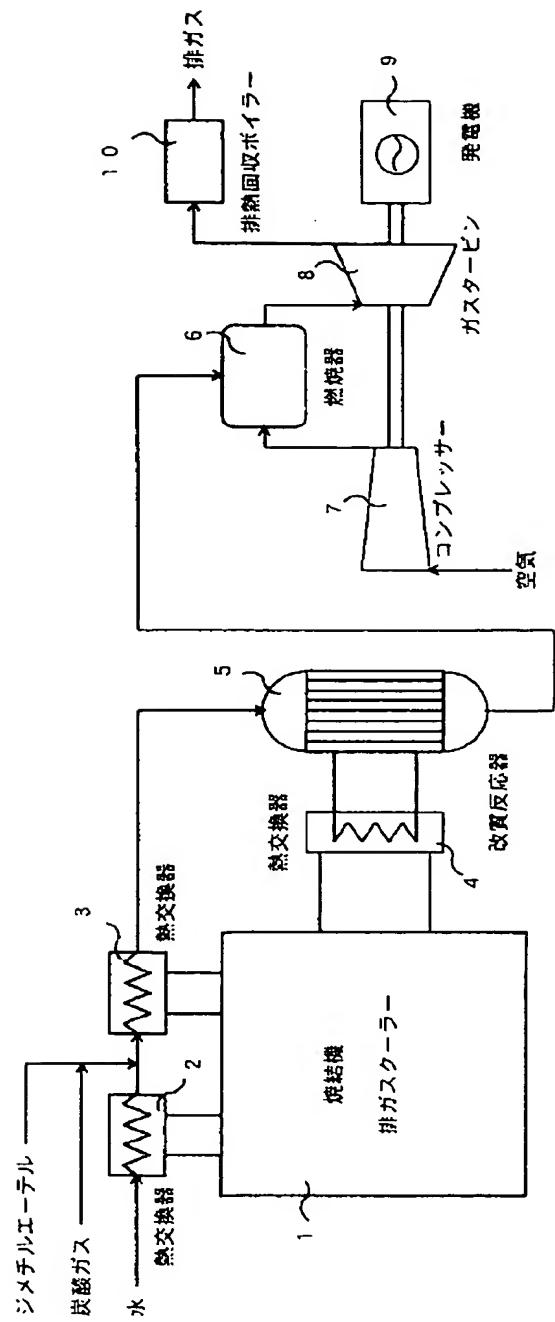
【図1】 本発明による原動機発電システムの一般構成

を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 焼結機排ガスクーラー
- 2、3、4 热交換器
- 5 改質反応器
- 6 燃焼器
- 7 コンプレッサー
- 8 ガスター・ビン
- 9 発電機
- 10 排熱回収ボイラー

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

B 01 J 23/80
23/889
23/86

識別記号

F 1
C 01 B 3/38
F 02 C 7/22
B 01 J 23/56

D
M

C O 1 B 3/38
F O 2 C 7/22

23/74 3 1 1 M
23/84 3 1 1 M

(72)発明者 井上 紀夫
東京都千代田区九の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 藤元 薫
東京都品川区南大井6丁目18番1-1031